

Battery Week Webinar Day 2

バッテリー作製に重要なレオロジー (パウダーからスラリーまで、万能レオロジーを取得しよう)

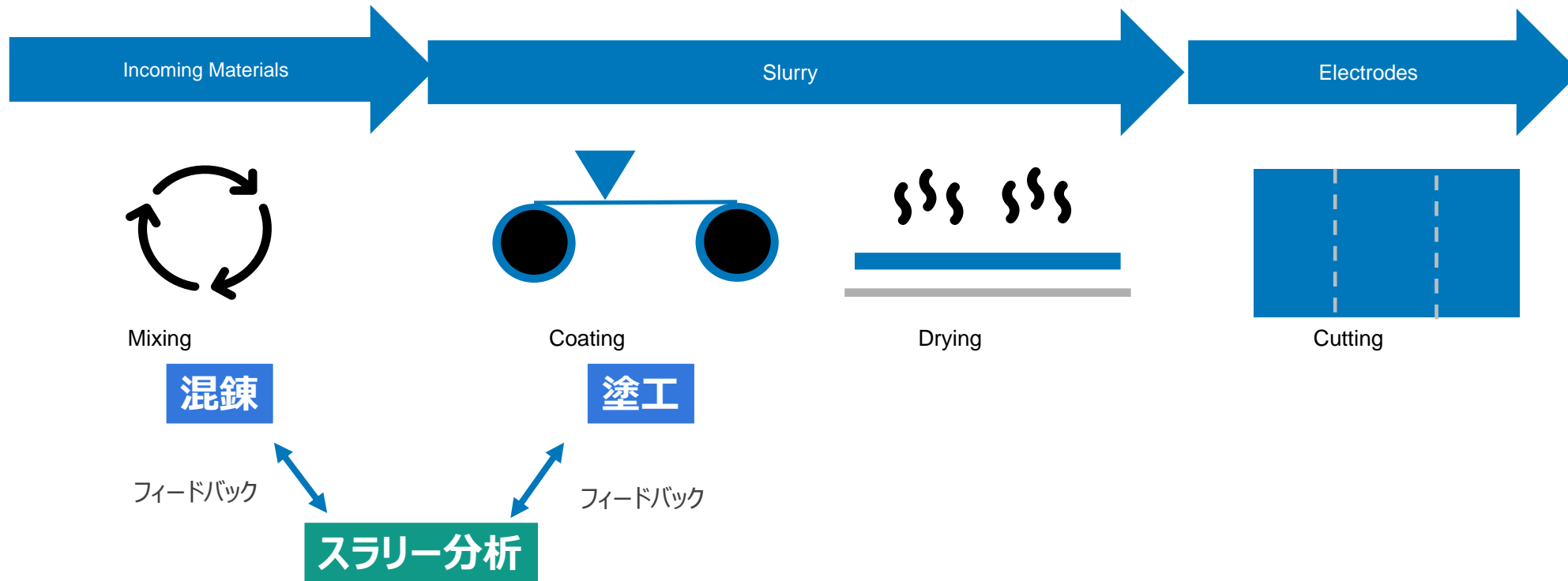
Waters™



# レオロジー測定を用いた電極スラリーの特性解析

ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社  
アプリケーション課  
川田友紀

# 電池製造・開発におけるスラリー分析の役割

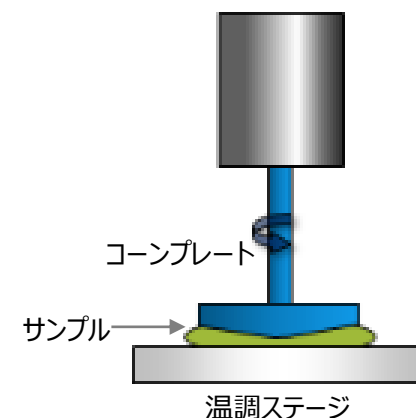
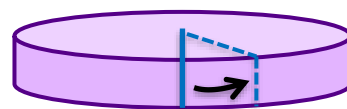
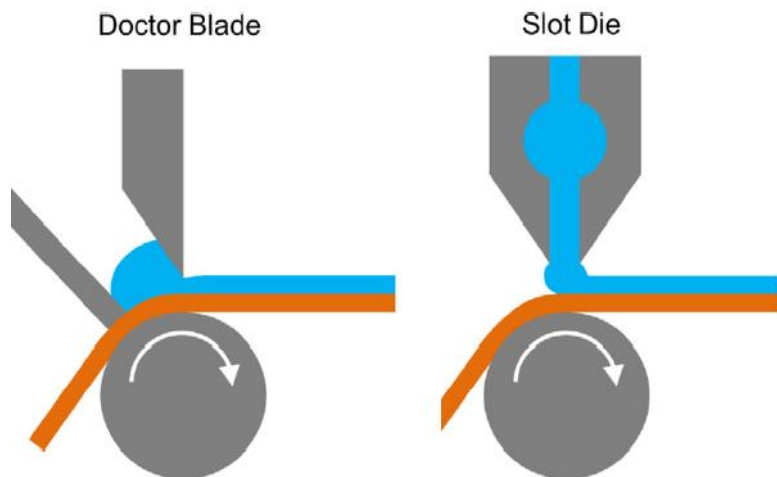


- 電極は電池性能を左右するキーアイテム
- スラリー分析：配合や混練の影響、塗工性や電極性能への洞察
- より上流工程での良否判断 → 開発の効率化、直行率向上

- **電極スラリーのレオロジー**
  - 混錬～塗工の間をつなぐスラリーレオロジー
  - 基本測定と観測のポイント
  
- **異なるグラファイト種を用いた負極スラリーのレオロジー**
  - 負極スラリーと内部構造の粗視化
  - 材料とスラリー作製
  - スラリーレオロジー測定結果
  - CMCの影響

# 塗工とレオロジー：塗工時のふるまいを評価

塗工時にかかる変形モード：せん断（ずり）変形

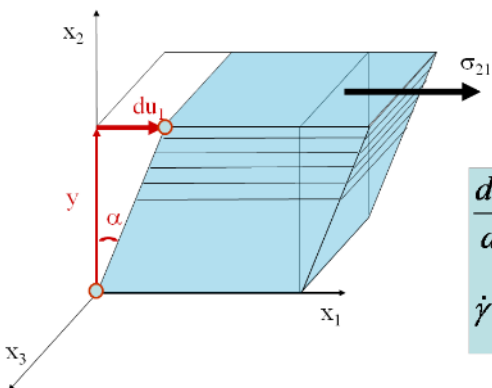


回転型レオメータ



変形量：歪 ( $\gamma$ )

変形速度：せん断速度 (シアレート)



$$\frac{du_1}{dy} = \gamma = \tan \alpha$$
$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$$

せん断変形を与えて応力計測

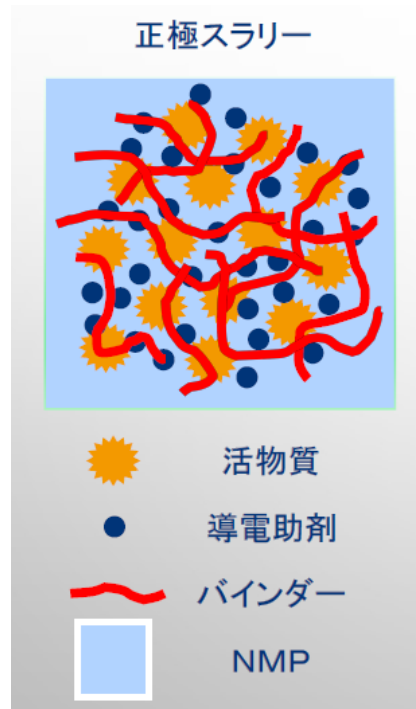


粘度、弾性率などの粘弾性パラメータを決定

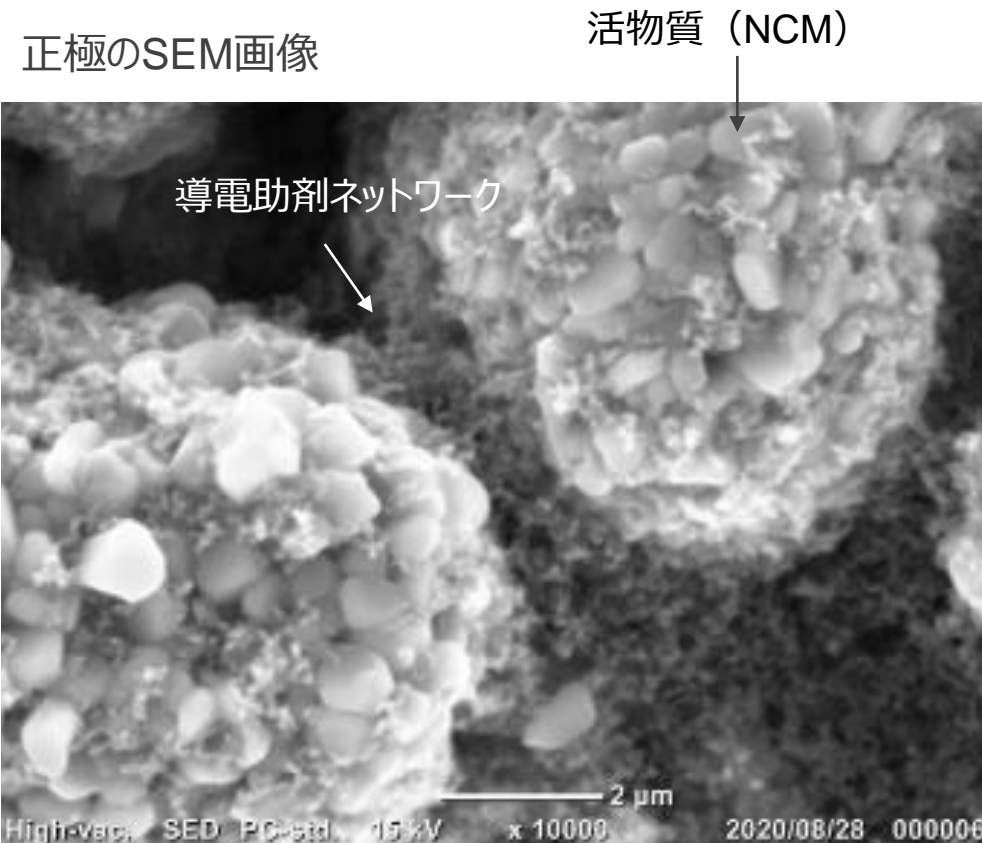
# 混練とレオロジー：スラリーの仕上がり（内部構造）を評価

## 電極スラリーのレオロジーデータに影響する事柄

- 活物質の分散性
- 導電助剤の構造形成
- バインダーの溶解状態



塗工 & 乾燥





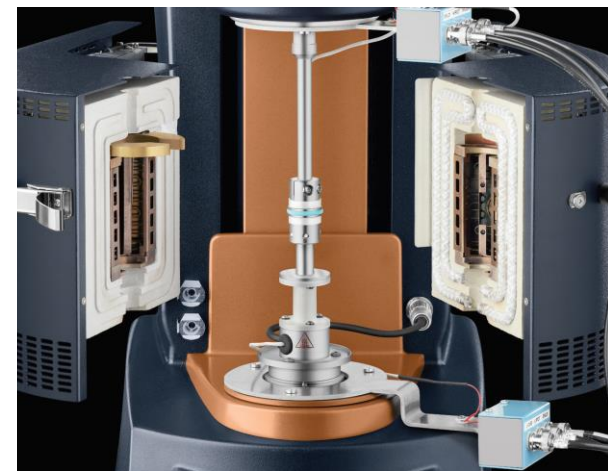
# レオメータを用いたスラリー計測



Discovery HRX0



ペルチェ温度調節システム



電気化学測定アクセサリ



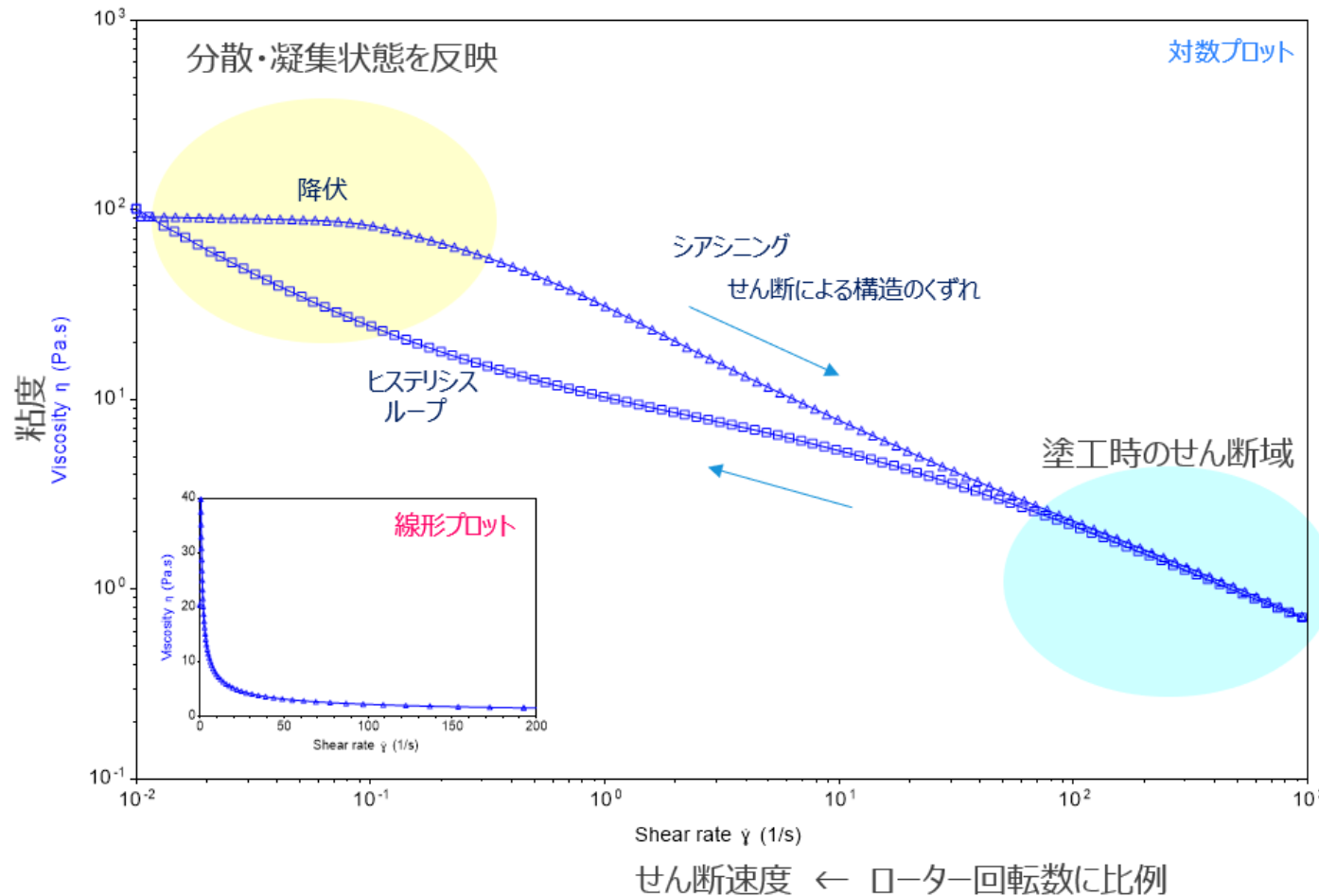
蒸発防止カバー

- *Better data*
- *Easy-to-use*
- *Versatility to meet every application*

# 電極スラリーのレオロジー：基本測定と観測のポイント 1

## ■ フローカーブ

フローカーブ：分散凝集状態，塗工特性

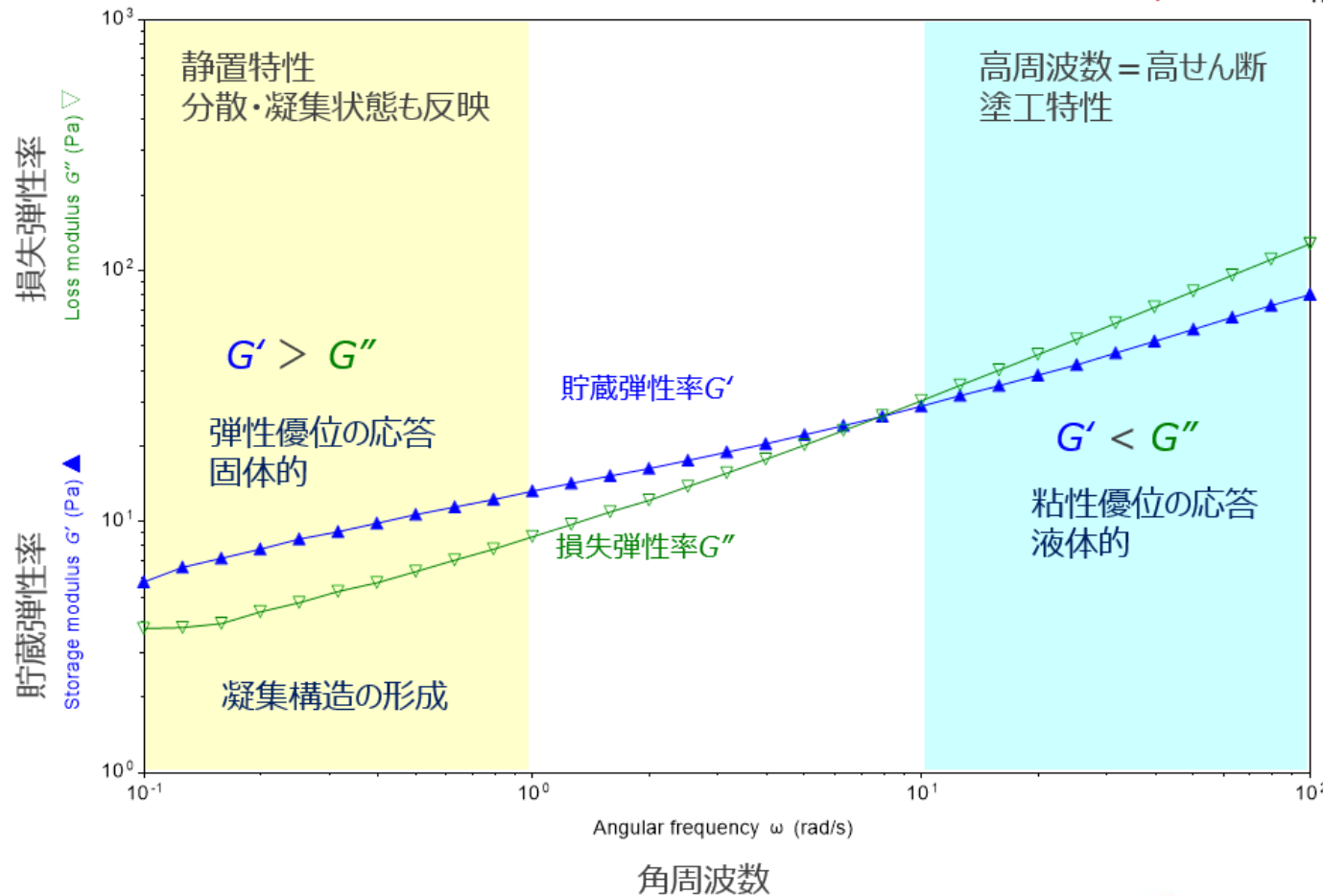
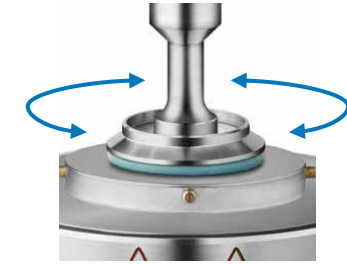
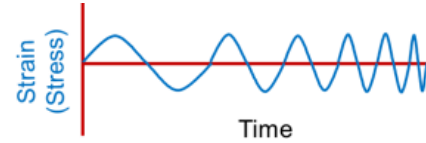


- 低せん断速度：スラリーの内部構造を反映
  - バインダーポリマーのからみ合い
  - 活物質の凝集（分散不良）
  - 導電助剤のネットワーク構造
- 高せん断速度：塗工時のふるまい（粘度）
- ヒステリシス：せん断による構造変化の応答速さや可逆性

# 電極スラリーのレオロジー：基本測定と観測のポイント2

## ■ オシレーション（動的粘弾性測定）

周波数依存性：静置安定性，分散凝集状態，高せん断応答



- 低周波数：スラリーの内部構造を反映
  - バインダーポリマーのからみ合い
  - 活物質の凝集（分散不良）
  - 導電助剤のネットワーク構造

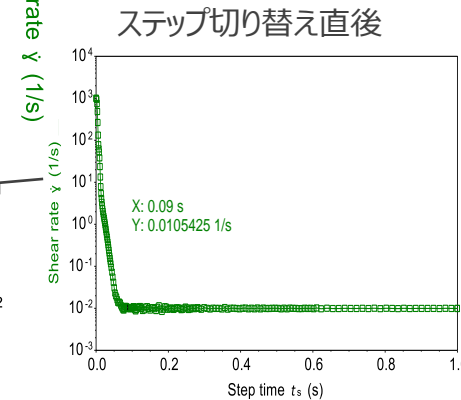
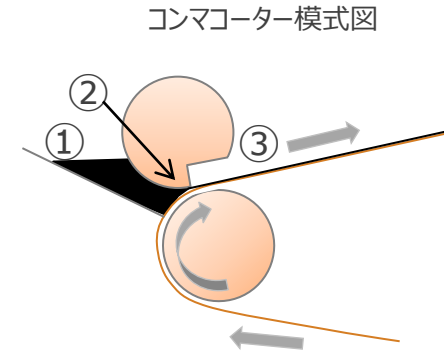
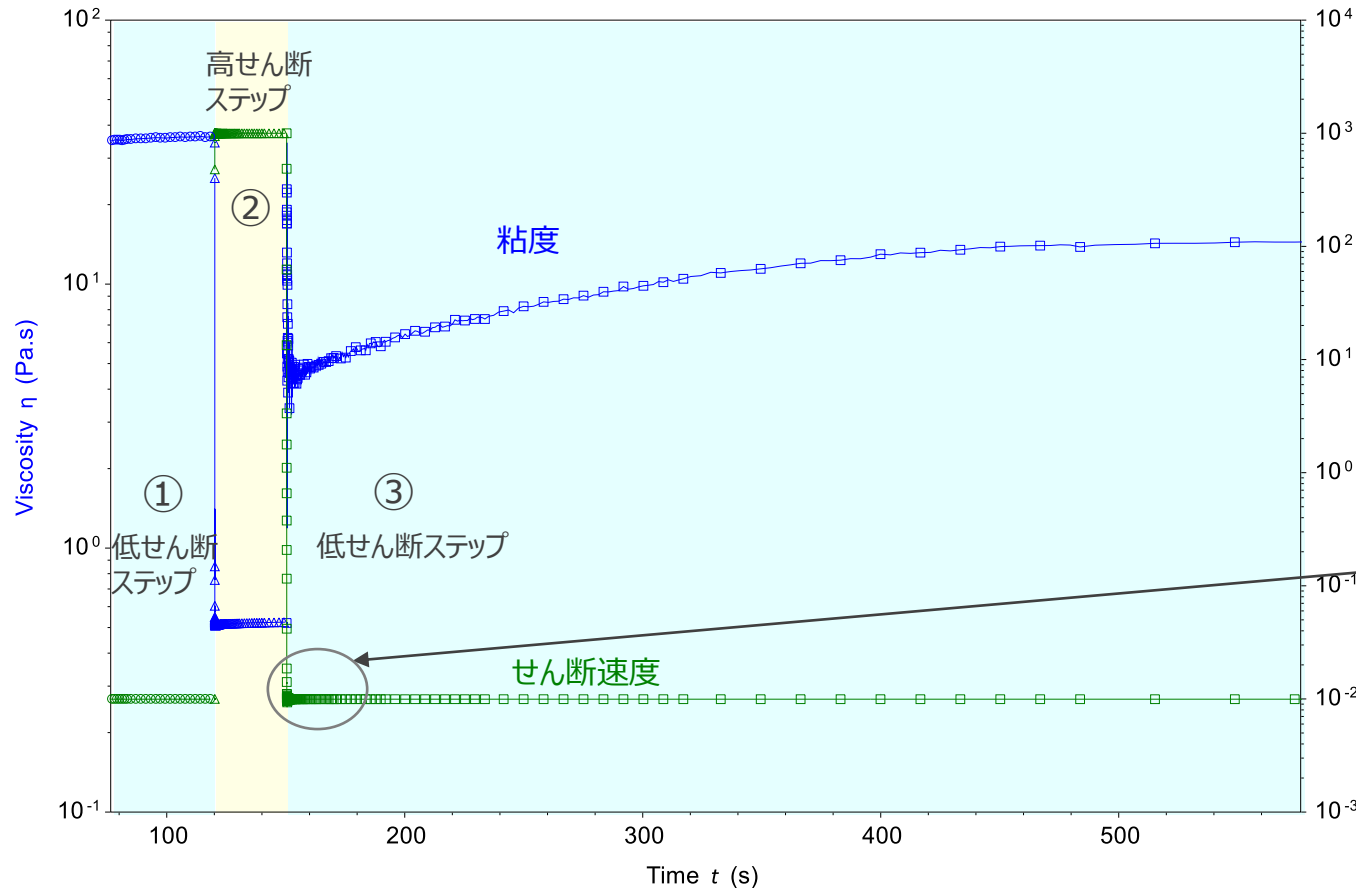
$G'$ が大きいほど発達した構造形成を示唆
- 高周波数：塗工時のふるまい（粘度）
 

$G' < G''$  塗工時に流動



# 電極スラリーのレオロジー：塗工プロセスを想定した測定

スラリーはコーターを通った後、どんな粘弾性挙動を示すのか？



瞬時 (0.1 s以内) に  
設定せん断速度に到達

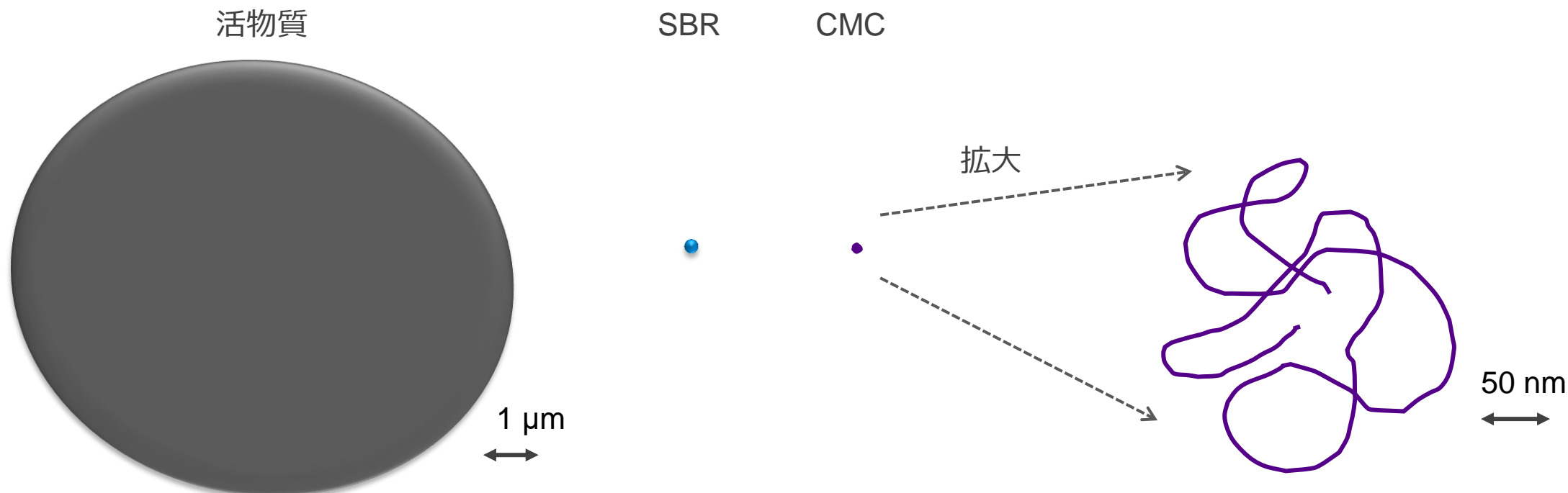
- 塗工プロセスを模したせん断速度設定で測定
- Fast Samplingで高せん断後の粘度回復データを取り逃がさない

- **電極スラリーのレオロジー**
  - 混錬～塗工の間をつなぐスラリーレオロジー
  - 基本測定と観測のポイント
  
- **異なるグラファイト種を用いた負極スラリーのレオロジー**
  - 負極スラリーと内部構造の粗視化
  - 材料とスラリー作製
  - スラリーレオロジー測定結果
  - CMCの影響

# 電極スラリー成分（負極）

- 活物質：グラファイト（人造 or 天然）
- バインダー：SBR（微粒子, エマルジョン）
- 増粘剤・バインダー：CMC（水に溶解）
- 溶媒：水

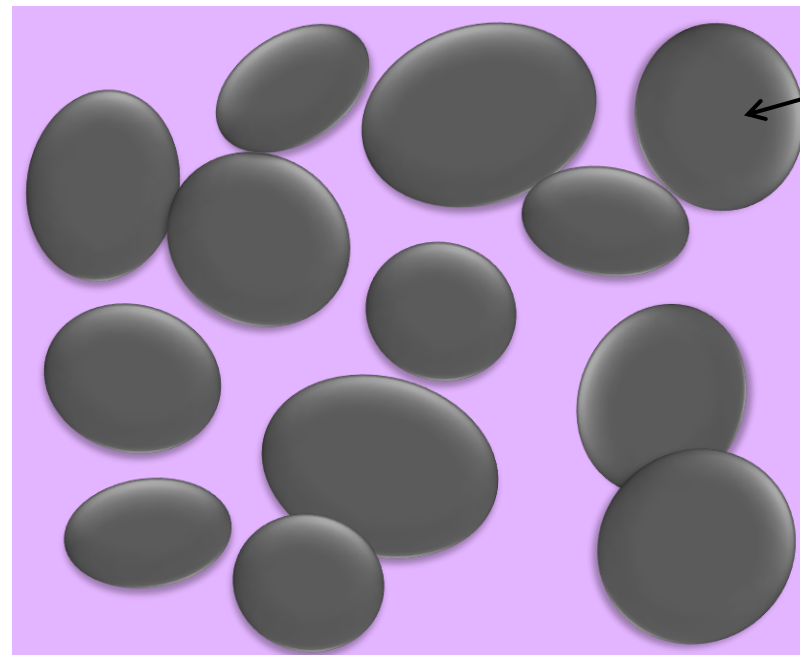
グラファイト（球状天然黒鉛）



# 負極スラリー：レオロジーへの影響因子

複雑な系なので粗視化する

- グラファイトの形状や分散性
- カルボキシメチルセルロース（CMC） & バインダー（SBR）を含む溶液の粘弾性



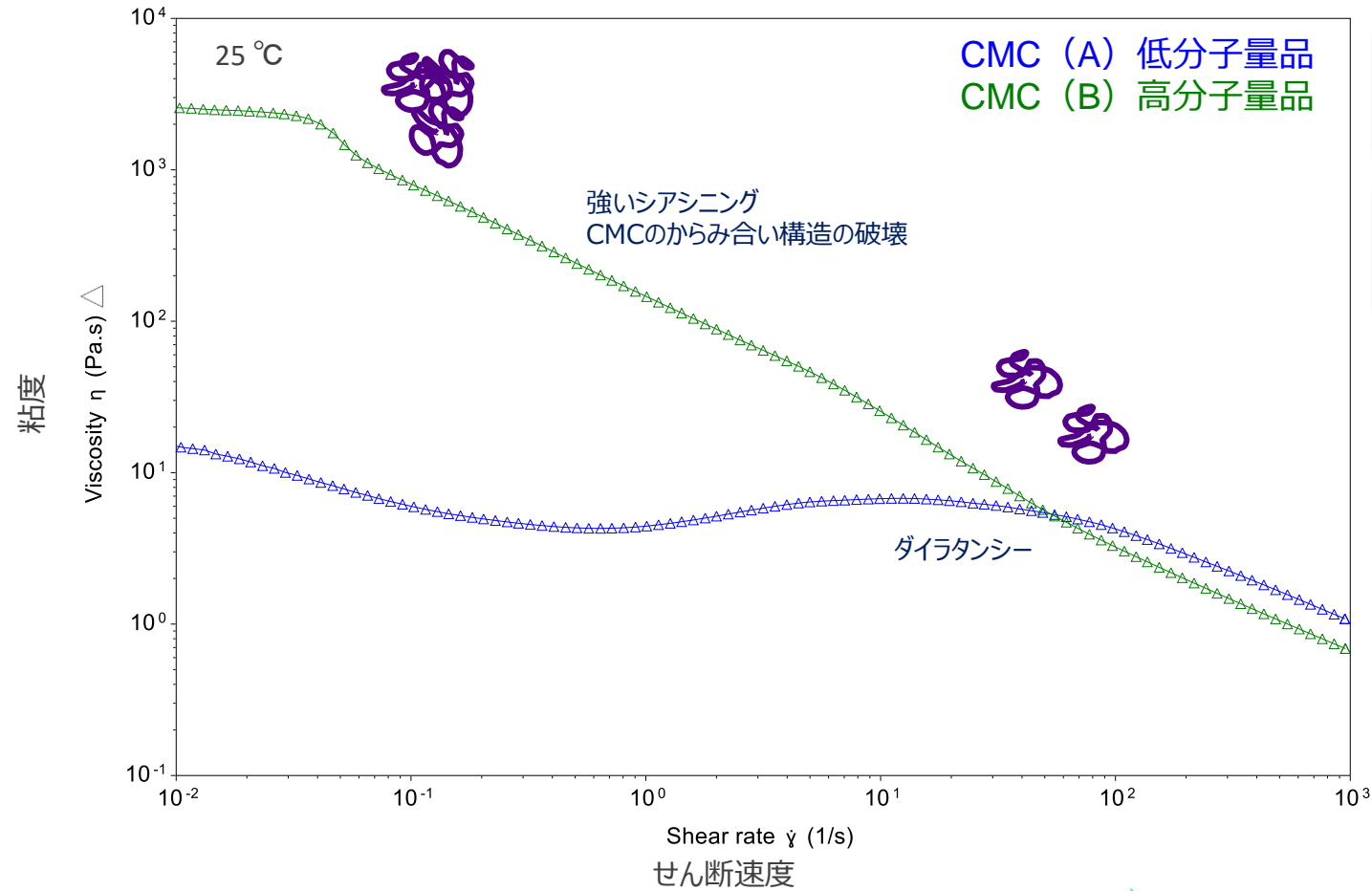
グラファイト

CMC & SBR溶液（分散液）

- ・CMC（増粘剤）約1wt%
- ・SBR（低粘度エマルジョン）約2wt%

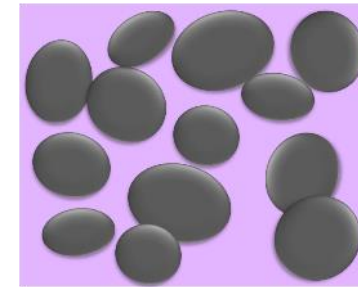
# 負極スラリー：CMCの影響

負極スラリー（CMCの品番違い）のフローカーブ



同一材料・配合  
黒鉛 + シリコン + SBR + CMC  
配合比およびNV一定

同一混練条件  
手捏ねで固練り  
→ ミキサーで攪拌



• 媒体粘度（CMC）の影響が大きい



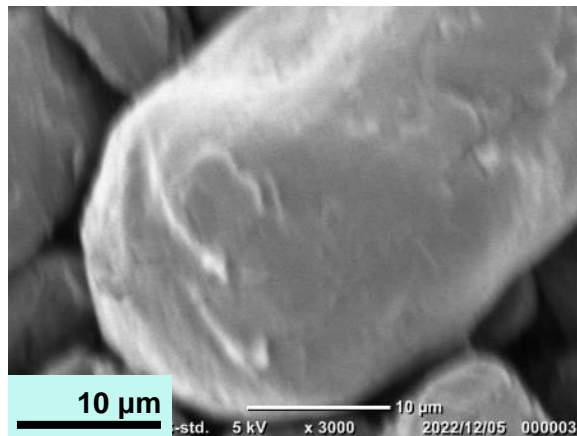
炭素材料の影響は？



# Materials : グラファイト

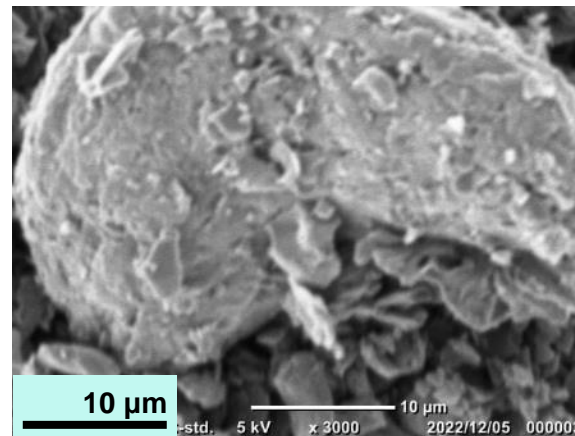
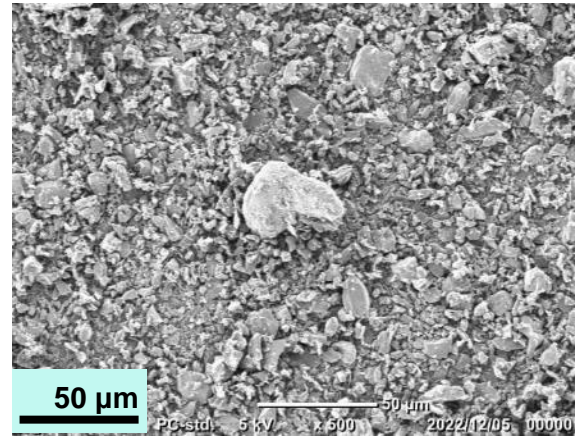
## DG15

天然黒鉛, 主要活物質の核剤, 比較的球状  
粒子径D50 : 15  $\mu\text{m}$



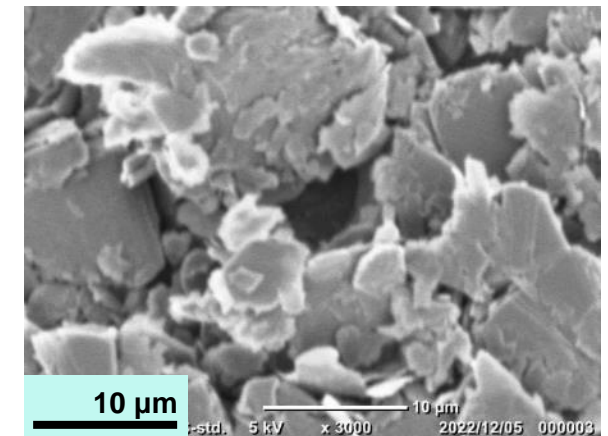
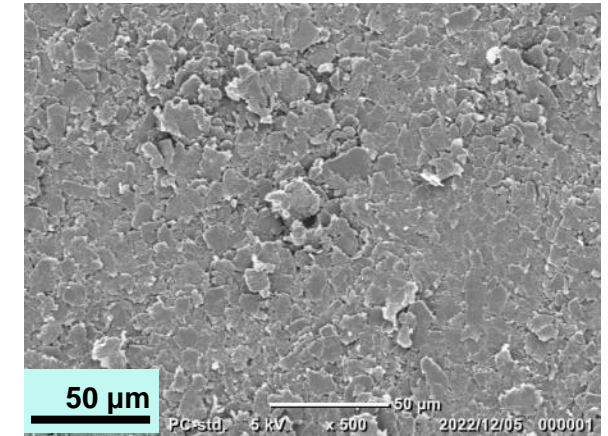
## DG8A

人造黒鉛, ごつごつした球状  
粒子径D50 : 8  $\mu\text{m}$



## DG9GF

天然黒鉛, フレーク状  
粒子径D50 : 9  $\mu\text{m}$



# スラリー作製と測定

## 《Materials》

負極活物質：3種グラファイト

(ダイネンマテリアル, DG15-097, DG8A, DG9GF)

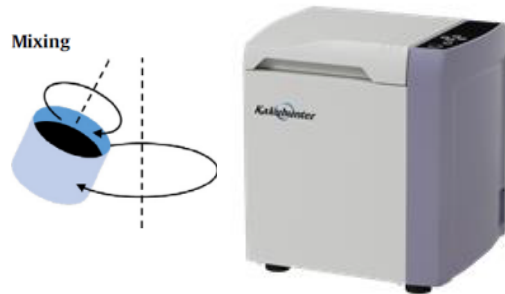
バインダー：SBR (エマルジョン)

増粘剤・バインダー：カルボキシメチルセルロース (CMC)

溶媒：水

## 《Mixing》

公転自転攪拌脱泡装置カクハンター (写真化学)



## 《Rheology》

回転型レオメータDiscovery HR20 (TA Instruments)

Peltier Stage, 40 mmφ 2-degree Cone Plate



グラファイト, CMC

粉体混合

← 水

固練り

← 水

希釈・混合

← SBR

負極スラリー

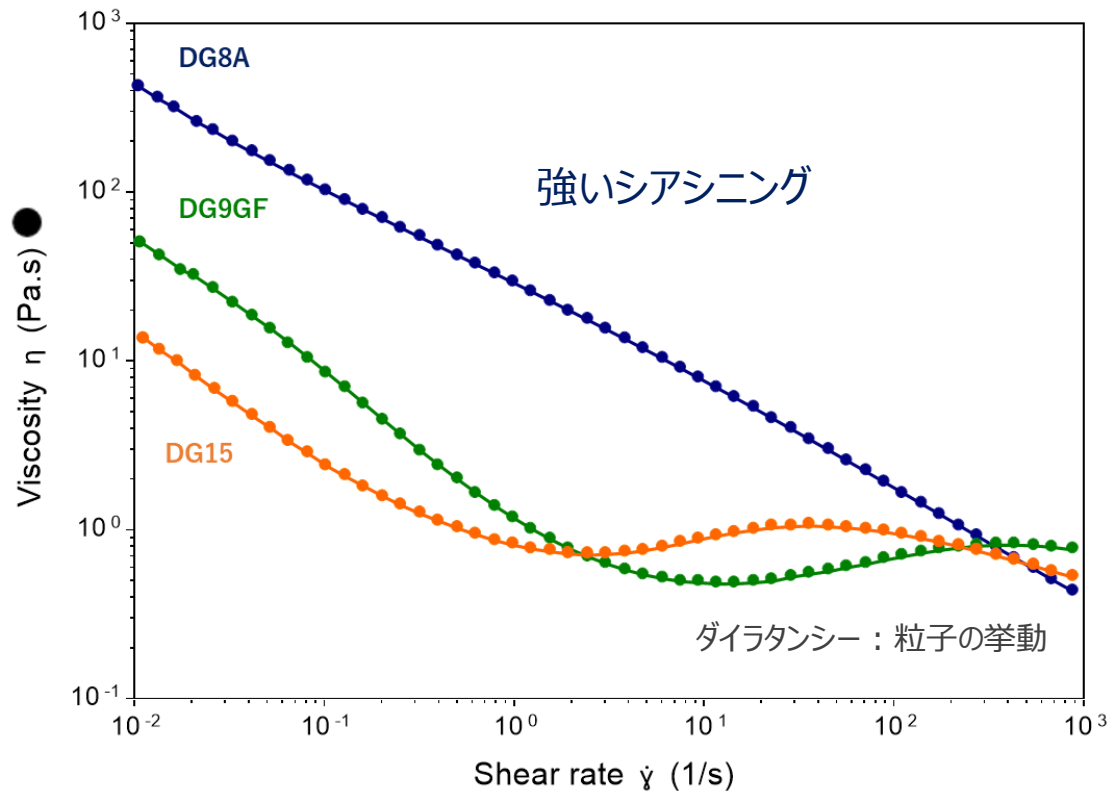
スラリー配合比

Gr: CMC: SBR = 97:1:2 (w)

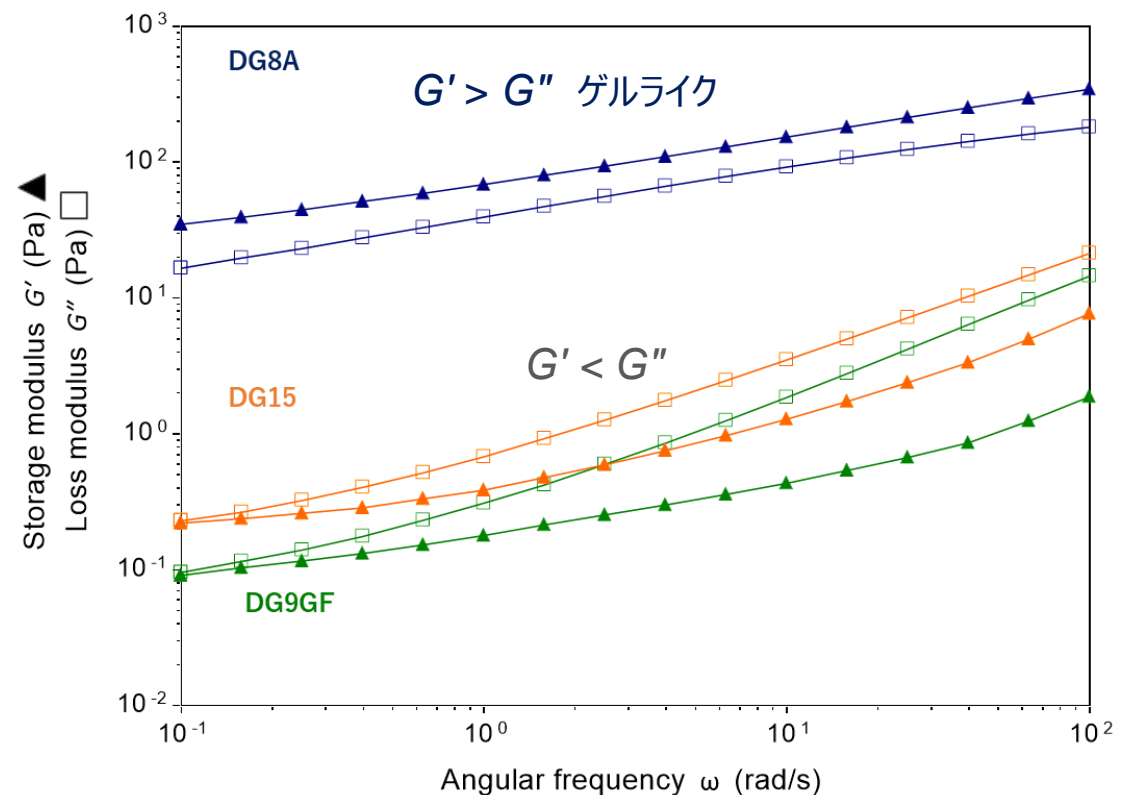
固形分率52%

# スラリーレオロジー測定結果

## ■ 定常流粘度 (流動特性)



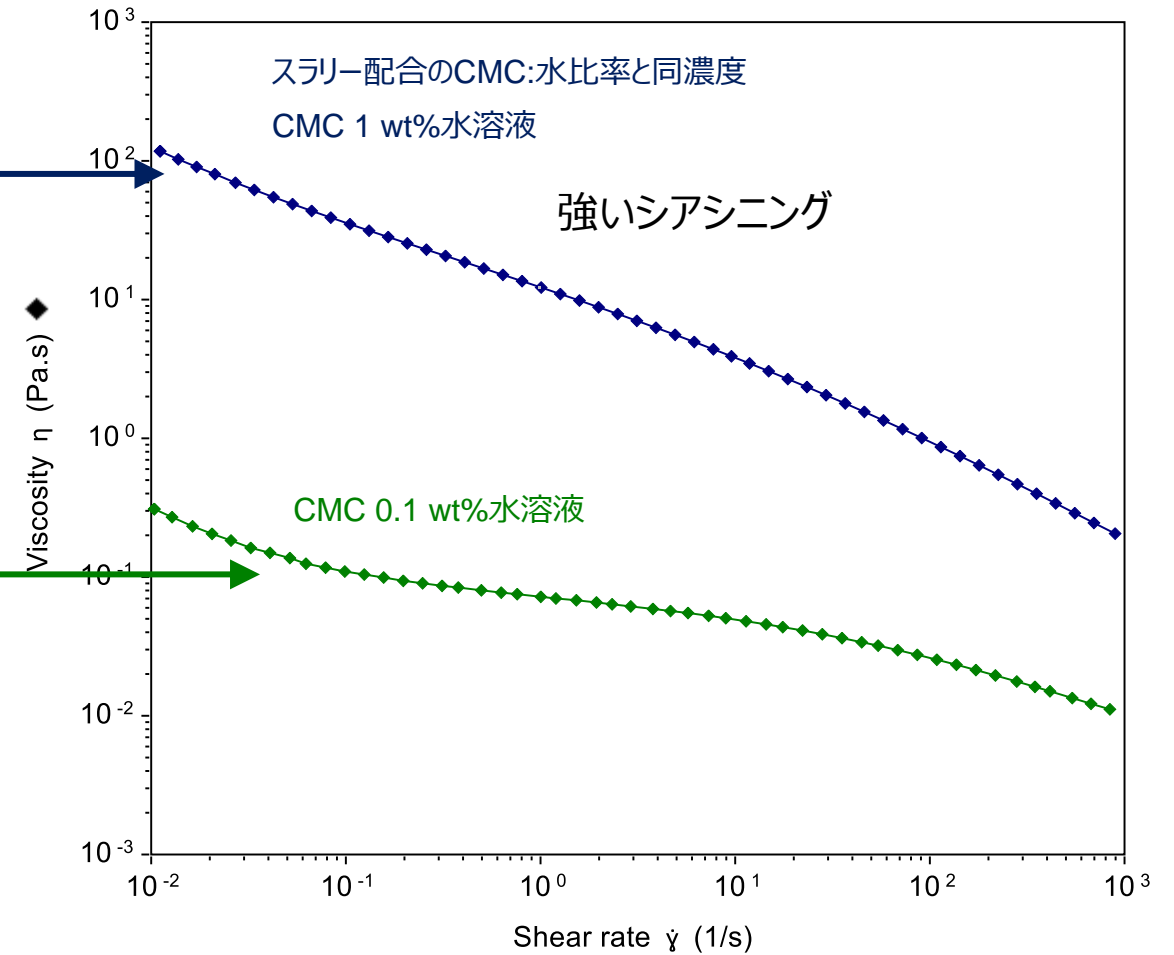
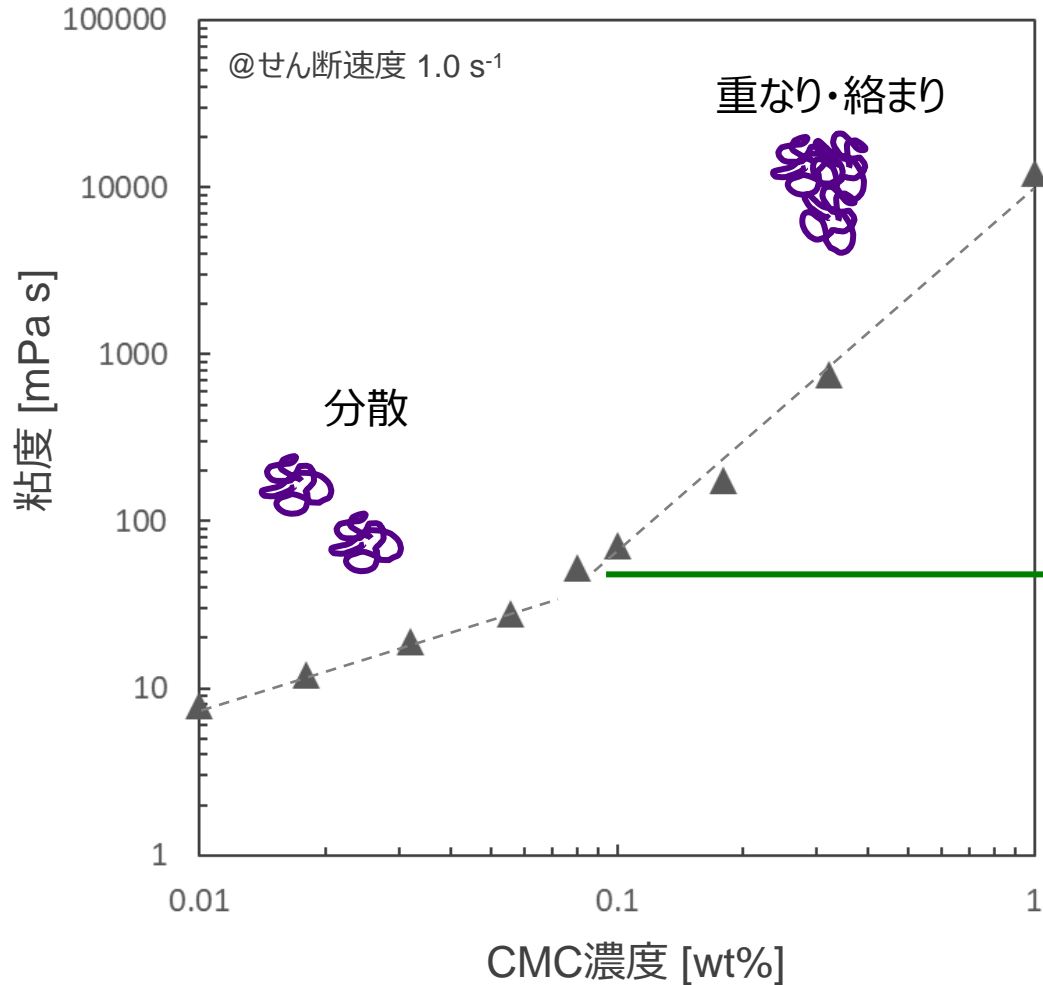
## ■ オシレーション周波数依存性 (静置特性)



なぜこんなに違うのか？

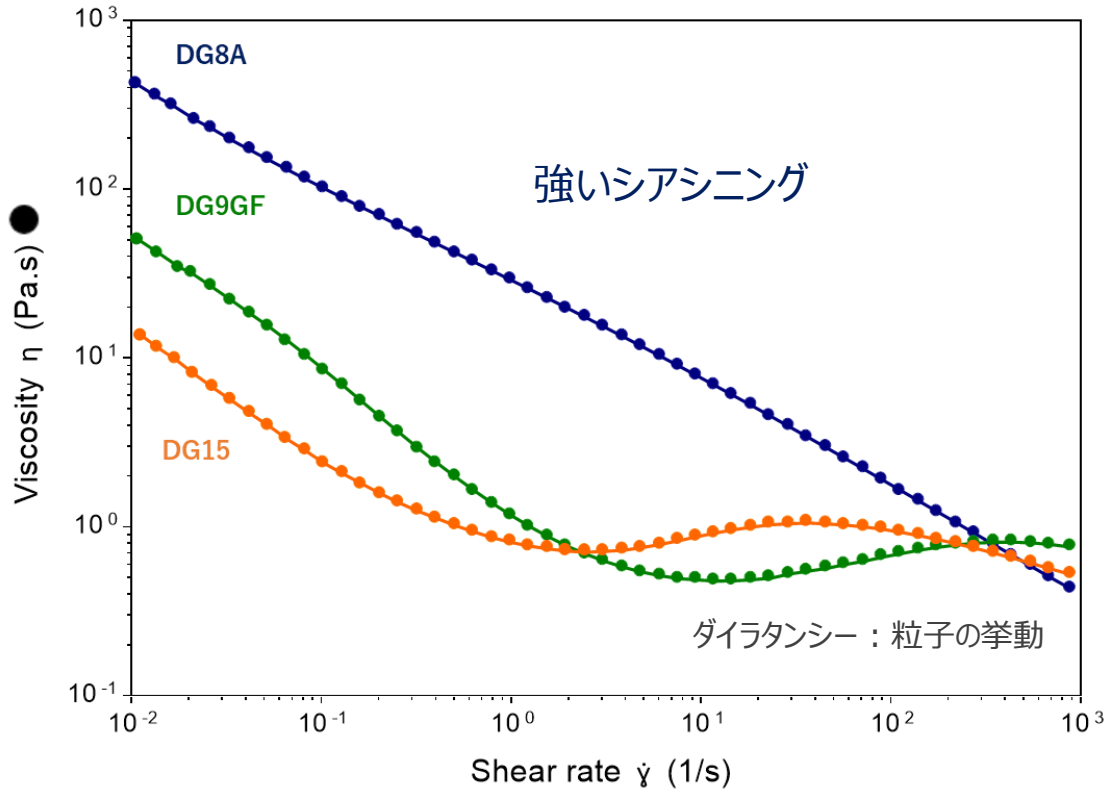
- DG8Aスラリーは粘度や弾性率が一桁以上高い&強いシアシニング→CMCが影響？

# CMC水溶液粘度の濃度依存性



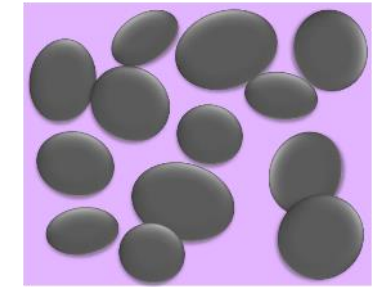
- 低粘度のスラリーは媒体中のCMC濃度が低下？

# 異なる炭素材料種を用いた負極スラリーのレオロジーまとめ



## DG8A

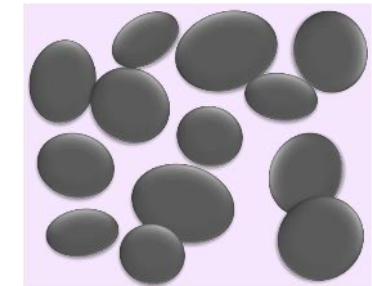
グラファイト表面へのCMC吸着量が少ない  
→媒体中のCMC濃度は比較的高い  
→**CMC優位**の粘度挙動



比較的高いCMC濃度

## DG15, DG9GF

グラファイト表面へのCMC吸着量が多い  
→媒体中のCMC濃度は比較的低い  
→**グラファイト粒子優位**の粘度挙動



比較的低いCMC濃度

- 今回のスラリーレオロジーの違い → グラファイトへのCMC吸着の程度の違いからくと推測





## ■ スラリーレオロジー

2020

オンラインLIVEセミナー  
バッテリー開発を支援する！要素技術と材料分析  
シリーズ1. 電極スラリーの混練塗工とレオロジー

2020/9/4

電極スラリーの仕上がりを観測する  
～レオロジーデータと改良のポイント～

テイ・エイ・インストルメント・ジャパン株式会社  
アプリケーション課

川田友紀

mailto:Y.Kawata@ta-instruments.com



混練条件と負極スラリー

2021

TA Instruments  
バッテリーセミナー2021

Waters™ | TA Instruments  
2021/7/29, On-line

レオメータ+特殊アクセサリ類を用いた電池スラリーの評価

テイ・エイ・インストルメント・ジャパン株式会社  
アプリケーション課  
川田友紀

正極スラリー・カーボンペースト+大変形レオロジー

2022

TA Instruments Webinar 2022  
バッテリー開発を支援する！要素技術と材料分析 Day 2

Waters™ | TA Instruments

レオロジー・電気化学インピーダンス同時測定による  
電池スラリーの構造解析

テイ・エイ・インストルメント・ジャパン株式会社  
アプリケーション課  
川田友紀

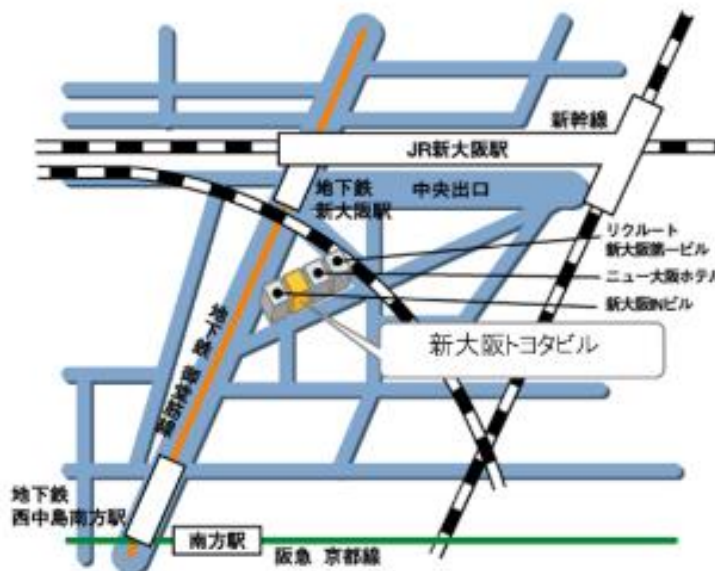
混練条件と正極スラリー+インピーダンス

# TAデモルームでのサンプル測定

東京本社  
サンプル測定及びデモンストレーションルーム  
〒141-0031  
東京都品川区西五反田5-2-4レキシントン・プラザ西五反田6F  
TEL (03) 5759-8500 FAX(03) 5759-8508

大阪営業所  
サンプル測定及びデモンストレーションルーム  
〒532-0011 大阪市淀川区西中島 5-14-10  
新大阪トヨタビル10F  
TEL (06)6303-6550 FAX(06)6303-6541  
サンプル測定及びデモンストレーションルーム

ご連絡はこちら↓  
[infotajapan@waters.com](mailto:infotajapan@waters.com)



A complex network of interconnected nodes and lines in various shades of blue, creating a mesh-like structure that spans the entire background. The nodes vary in size and the lines are thin and light blue.

Waters™

